

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-040589

(43)Date of publication of application : 08.02.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

G09F 9/30

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 10-222272

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 22.07.1998

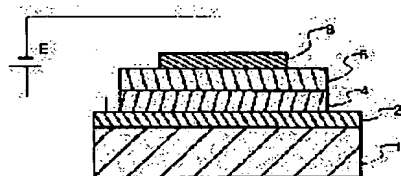
(72)Inventor : ARAI MICHIO
KOBORI ISAMU
MIHASHI ETSUO

(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element of a long life having both of merits inherent in an organic material and an inorganic material, improved in efficiency, having a low operation voltage, and valuable for practical use.

SOLUTION: This element is an organic EL element having a hole implantation electrode 2 and an electron implantation electrode 3 on a substrate 1, and having an organic layer 5 concerned at least in a luminous function between the electrodes 2, 3, and has an inorganic insulated electron implantation layer 4 in which an oxide having 3 eV or less of electron affinity is contained as a main component between the electrode 3 and the organic layer 5, together with a stabilizing component as an additional component.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic EL device which has the inorganic insulation electron injection layer in which it has a hole impregnation electrode and an electronic notes telegram pole, and it is the organic EL device which has the organic layer which participates in a luminescence function at least inter-electrode [these], the oxide of 3eV or less of electron affinities is contained as a principal component between said electronic notes telegram poles and organic layers, and the stability component is added by this on the substrate.

[Claim 2] Said inorganic electron injection layer is the organic EL device of claim 1 containing a germanium dioxide (GeO₂) and/or silicon oxide (SiO₂) as a stability component.

[Claim 3] About the germanium dioxide (GeO₂) and/or silicon oxide (SiO₂) as said stability component, it is GeO₂ to said principal component. And/or, SiO₂ Organic EL device of claims 1 or 2 contained below 50 mol% by conversion.

[Claim 4] As said principal component, lithium oxide (Li₂O), sodium oxide (Na₂O), An oxidization potassium (K₂O), an oxidization rubidium (Rb₂O), caesium oxide (Cs₂O), A calcium oxide (CaO), a strontium oxide (SrO), the barium oxide (BaO), One organic EL device of claims 1-3 containing one sort of an oxidization yttrium (Y₂O₃), an oxidization hafnium (HfO₂), an oxidization terbium (Tb₂O₃), and a thorium oxide (ThO₂), or two sorts or more.

[Claim 5] One organic EL device of claims 1-4 with which the laminating of an electronic notes telegram pole, an inorganic insulation electron injection layer, a luminous layer, and the hole impregnation electrode is carried out one by one at least on the substrate.

[Claim 6] Said inorganic electron injection layer is one organic EL device of claims 1-6 which an organic layer side has much oxygen and have structure with little oxygen in an electronic notes telegram pole side.

[Claim 7] The organic EL device of claim 6 with which the laminating of a hole impregnation electrode, an organic layer, an inorganic electron injection layer, and the electronic notes telegram pole is carried out one by one at least on the substrate.

[Claim 8] O₂ after the whole thickness forms membranes 1/5-4/5, without containing the oxide of 3eV or less of electron affinities as a principal component, facing forming the inorganic electron injection layer in which the stability component is added by this, and adding oxygen between an electronic notes telegram pole and an organic layer The manufacture approach of the organic EL device which adds about 1 to 99% and forms the remaining part.

[Claim 9] The manufacture approach of the organic EL device of claim 8 which obtains the organic EL device of claims 6 or 7.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to inorganic / organic junction structure where it is used for the component which impresses electric field to the thin film of an organic compound, and emits light, in detail about an organic electroluminescence (electroluminescence) component.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally an organic EL device is Alq₃ which forms transparent electrodes, such as ITO, on a glass substrate, shows the hole transporting bed of an organic amine system, and electronic conductivity on it, and shows strong luminescence. The laminating of the organic luminous layer which consists of material is carried out, and it is considering as the basic component of the structure in which the electrode with still smaller work functions, such as MgAg, was formed.

[0003] As component structure reported until now, it has the structure where the organic compound layer (one layer or two or more layers) was pinched between the hole impregnation electrode and the electronic notes telegram pole, and there is two-layer structure or a three-tiered structure as an organic compound layer.

[0004] As an example of two-layer structure, there is structure where the hole transporting bed and the luminous layer were formed between the hole impregnation electrode and the electronic notes telegram pole, or structure where the luminous layer and the electronic transporting bed were formed between the hole impregnation electrode and the electronic notes telegram pole. As an example of a three-tiered structure, there is structure where the hole transporting bed, the luminous layer, and the electronic transporting bed were formed between the hole impregnation electrode and the electronic notes telegram pole. Moreover, the monolayer structure which gave all the roles to the monolayer is also reported by a macromolecule and mixed stock.

[0005] The typical structure of an organic EL device is shown in drawing 3 and drawing 4.

[0006] In drawing 3, the hole transporting bed 14 and luminous layer 15 which are an organic compound are formed between the hole impregnation electrodes 12 and the electronic notes telegram poles 13 which were prepared on the substrate 11. In this case, the luminous layer 15 has also achieved the function of an electronic transporting bed.

[0007] In drawing 4, the hole transporting bed 14, the luminous layer 15, and the electronic transporting bed 16 which are an organic compound are formed between the hole impregnation electrodes 12 and the electronic notes telegram poles 13 which were prepared on the substrate 11.

[0008] In these organic EL devices, dependability poses a problem in common. That is, an organic EL device has a hole impregnation electrode and an electronic notes telegram pole theoretically, and needs the organic layer for carrying out impregnation transport of a hole and the electron efficiently from inter-electrode [these]. However, these ingredients tend to receive a damage at the time of manufacture, and there is a problem also in compatibility with an electrode. Moreover, degradation of an organic thin film also has the problem that it is remarkable and large, compared with LED and LD.

[0009] Moreover, there is much what has a comparatively expensive organic material, and in order to offer the organic EL device application product of low cost, the merit of replacing some of the

configuration film with a cheap inorganic material is large.

[0010] Moreover, luminous efficiency is improved more than former and development of a component with more little consumed electric current is desired by low driver voltage.

[0011] In order to solve such a problem, how to use each merit of an organic material and an inorganic semiconductor material is considered. That is, they are organic / inorganic semi-conductor junction which transposed the organic hole transporting bed to the inorganic p type semiconductor. Although such examination was considered by patent No. 2636341, JP,2-139893,A, JP,2-207488,A, and JP,6-119973,A, it cannot acquire the property exceeding the organic electroluminescence of the component former in a luminescence property or the dependability of a basic component.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It has the merit which an organic material and an inorganic material have, and it is long lasting, effectiveness is improved, and the object of this invention has low operating voltage, and is offering a low cost organic EL device.

[0013]

[Means for Solving the Problem] Such an object is attained by one configuration of following the (1) – (9).

(1) The organic EL device which has the inorganic insulation electron injection layer in which it has a hole impregnation electrode and an electronic notes telegram pole, and it is the organic EL device which has the organic layer which participates in a luminescence function at least inter-electrode [these], the oxide of 3eV or less of electron affinities is contained as a principal component between said electronic notes telegram poles and organic layers, and the stability component is added by this on the substrate.

(2) Said inorganic electron injection layer is the organic EL device of the above (1) containing a germanium dioxide (GeO₂) and/or silicon oxide (SiO₂) as a stability component.

(3) About the germanium dioxide (GeO₂) and/or silicon oxide (SiO₂) as said stability component, it is GeO₂ to said principal component. And/or, SiO₂ The above (1) contained below 50 mol% by conversion, or (2) organic EL devices.

As said principal component, (4) Lithium oxide (Li₂O), sodium oxide (Na₂O), An oxidization potassium (K₂O), an oxidization rubidium (Rb₂O), caesium oxide (Cs₂O), A calcium oxide (CaO), a strontium oxide (SrO), the barium oxide (BaO), One organic EL device of above-mentioned (1) – (3) containing one sort of an oxidization yttrium (Y₂O₃), an oxidization hafnium (HfO₂), an oxidization terbium (Tb₂O₃), and a thorium oxide (ThO₂), or two sorts or more.

(5) One organic EL device of above-mentioned (1) – (4) with which the laminating of an electronic notes telegram pole, an inorganic insulation electron injection layer, a luminous layer, and the hole impregnation electrode is carried out one by one at least on the substrate.

(6) Said inorganic electron injection layer is one organic EL device of above-mentioned (1) – (6) which an organic layer side has much oxygen and has structure with little oxygen in an electronic notes telegram pole side.

(7) The organic EL device of the above (6) with which the laminating of a hole impregnation electrode, an organic layer, an inorganic electron injection layer, and the electronic notes telegram pole is carried out one by one at least on the substrate.

(8) O₂ after the whole thickness forms membranes 1/5–4/5, without containing the oxide of 3eV or less of electron affinities as a principal component, facing forming the inorganic electron injection layer in which the stability component is added by this, and adding oxygen between an electronic notes telegram pole and an organic layer The manufacture approach of the organic EL device which adds about 1 to 99% and forms the remaining part.

(9) The manufacture approach of the organic EL device the above (8) which obtains the above (6) or the organic EL device of (7).

[0014]

[Embodiment of the Invention] The organic EL device of this invention has a hole impregnation electrode and an electronic notes telegram pole on a substrate, is an organic EL device which has the organic layer which participates in a luminescence function at least inter-electrode [these], contains the oxide of 3eV or less of electron affinities as a principal component between said electronic notes telegram poles and organic layers, and has the inorganic insulation electron injection layer in which the stability component is added by this.

[0015] Thus, an electron can be efficiently poured in to the organic layer which consists of an electronic notes telegram pole a luminous layer side, the migration of a hole to the electronic notes telegram pole from an organic layer side can be controlled, and recombination with the hole in a luminous layer and an electron can be made to perform efficiently by using the oxide of 3 or less eV of electron affinities as a principal component, and considering as the inorganic insulation electron injection layer in which the stability component is added by this. That is, the work function in the conduction band of an inorganic insulation electron injection layer is about 3.0eV or less, since a band gap is set to about 5–8eV, an electron can be efficiently poured in from an electronic notes telegram pole to a luminous layer, and migration to the electronic notes telegram pole of a hole can be controlled. By the following work function adjustment component, this work function can be adjusted suitably and can be used. Moreover, it can consider as the organic EL device having the merit which inorganic materials, such as weatherability and thermal resistance, have, and the merit which the organic material that degrees of freedom of a component design, such as luminescence wavelength and a luminescence property, are large has.

[0016] The principal component of an inorganic insulation electron injection layer is a 0.8–3eV oxide preferably 3eV or less of electron affinities. Moreover, when it is left in atmospheric air, few hygroscopic ingredients are stable and it is desirable. As such an ingredient, for example, lithium oxide (Li_2O), sodium oxide (Na_2O), An oxidization potassium (K_2O), an oxidization rubidium (Rb_2O), caesium oxide (Cs_2O), A calcium oxide (CaO), a strontium oxide (SrO), the barium oxide (BaO), an oxidization yttrium (Y_2O_3), an oxidization hafnium (HfO_2), an oxidization terbium (Tb_2O_3), and a thorium oxide (ThO_2) can be mentioned. These oxides can use one sort or two sorts or more.

[0017] As a stability component, even if it leaves it in atmospheric air, very little hygroscopic oxide is desirable, and especially silicon oxide (SiO_2) and/or a germanium dioxide (GeO_2) are desirable. It is SiO_2 to the oxide of a principal component by the need about these. And/or, GeO_2 It is desirable to make it especially desirable 0.8–50 mol% content by conversion below 50 mol%.

[0018] Each above-mentioned oxide may be somewhat deflected after this, although it usually exists with stoichiometric composition.

[0019] an inorganic insulation electron injection layer -- more than band gap 5eV -- especially 6eV or more is desirable. Especially as the upper limit, although not regulated, it is usually about 8eV. About 2.5–3eV of an electron affinity is desirable.

[0020] A work function (electron affinity) and the value of a band gap are decided by the matter which constitutes a diaphragm structure and a thin film. The value of a band gap can be measured with spectroscopy etc. by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to which the work function applied photoelectron radiation.

[0021] As a gestalt of an inorganic insulation electron injection layer, they are amorphous thin films or these laminating thin films.

[0022] As thickness of an inorganic insulation electron injection layer, especially although there is especially no limit, its about 1–10nm is desirable 0.2–10nm.

[0023] A spatter is desirable although various kinds of physical or chemical thin film formation approaches, such as a spatter and EB vacuum deposition, etc. can be considered as the manufacture approach of the above-mentioned inorganic insulation electron injection layer.

[0024] When forming an inorganic insulation electron injection layer by the spatter, the pressure of the sputtering gas at the time of a spatter has the desirable range of 0.1–1Pa. The inert gas used for the

usual sputtering system, for example, Ar, Ne, Xe, Kr, etc., can be used for sputtering gas. Moreover, it is N₂ by the need. You may use. As an ambient atmosphere at the time of a spatter, it adds to the above-mentioned sputtering gas, and is O₂. You may mix about 1 to 99%. What is necessary is just to consider as 1 yuan or plural spatters, using the above-mentioned oxide as a target.

[0025] In addition, in case the laminating of the inorganic electron injection layer is carried out, it is good to carry out ashing of the organic layer etc., and to divide and carry out the laminating of the inorganic electron injection layer to two-layer, when there is a possibility of receiving a damage. That is, a laminating is carried out thinly, without adding oxygen first, oxygen is added further and a laminating is carried out thickly. In this case, the thickness when not adding oxygen carries out to about 1 of the whole / five to 4/5. At this time, about 60 – 90% of the usual oxygen content of the oxygen deficiency layer which formed membranes without adding oxygen is desirable. Moreover, although the oxidizing zone which added oxygen and formed membranes exists with the stoichiometric composition as a usual oxide, it may be deflected somewhat after this. Therefore, the difference of the oxygen content of an oxygen deficiency layer and an oxidizing zone is 20% or more 10% or more especially preferably. Moreover, the amount of oxygen may be changing continuously in the above-mentioned range.

[0026] Although the RF spatter using RF power source as a spatter, DC spatter, etc. can be used, especially RF spatter is desirable. As power of a sputtering system, it is 2 0.1–10W/cm by RF spatter preferably. The range is desirable and a membrane formation rate is 0.5 – 10 nm/min, especially 1 – 5 nm/min. The range is desirable.

[0027] As substrate temperature at the time of membrane formation, it is about room temperature (25 degrees C) –150 degree C.

[0028] Its matter of a low work function is desirable, for example, in order that an electronic notes telegram pole ingredient may raise metallic element simple substances, such as K, Li, Na, Mg, La, Ce, calcium, Sr, Ba, aluminum, Ag, In, Sn, Zn, and Zr, or stability, it is desirable to use the alloy system containing them of two components and three components. As an alloy system, Ag–Mg (Ag:0.1 – 50at%), aluminum–Li (Li:0.01 – 12at%), In–Mg (Mg:50 – 80at%), aluminum–calcium (calcium:0.01 – 20at%), etc. are mentioned, for example. The thin films which consist of these ingredients, and two or more kinds of those multilayered films are used for an electronic notes telegram electrode layer.

[0029] What is necessary is just to set especially preferably 0.1nm or more of 0.5nm or more of thickness of the electronic notes telegram ultra-thin film to 1nm or more that what is necessary is just to consider as the thickness more than [which can perform electron injection enough] fixed. Moreover, although there is especially no limit in the upper limit, thickness is just usually about 1–500nm. On an electronic notes telegram pole, an auxiliary electrode (protection electrode) may be prepared further.

[0030] In order that the thickness of an auxiliary electrode may secure electronic injection efficiency and may prevent penetration of moisture, oxygen, or an organic solvent, the range of 100–500nm is [that what is necessary is just to consider as the thickness more than fixed] especially preferably desirable [thickness] 100 morenm or more 50nm or more. When an auxiliary-electrode layer is too thin, the effectiveness is not acquired, and the step coverage nature of an auxiliary-electrode layer becomes low, and connection with a terminal electrode becomes less enough. On the other hand, if an auxiliary-electrode layer is too thick, since the stress of an auxiliary-electrode layer will become large, the growth rate of a dark spot will become quick.

[0031] An auxiliary electrode chooses the optimal construction material according to the construction material of the electronic notes telegram pole to combine, and it should just be used for it. For example, if it thinks securing electronic injection efficiency as important, when thinking closure nature as important that what is necessary is just to use the metal of low resistance, such as aluminum, metallic compounds, such as TiN, may be used.

[0032] What is necessary is just to usually set it to about 50–500nm as thickness of the whole which combined the electronic notes telegram pole and the auxiliary electrode, although there is especially no limit.

[0033] As for a hole impregnation electrode material, what can pour in a hole efficiently to a hole impregnation layer is desirable, and its matter which is 4.5–5.5eV of work functions is desirable. Specifically, what considered either tin dope indium oxide (ITO), zinc dope indium oxide (IZO), indium oxide (In 2O₃), the tin oxide (SnO₂) and a zinc oxide (ZnO) as the main presentation is desirable. These oxides may be somewhat deflected from the stoichiometric composition. In 2O₃ Receiving SnO₂ Further 5 – 12wt% of a mixing ratio is desirable 1 – 20wt%. Moreover, In 2O₃ in IZO Receiving ZnO₂ A mixing ratio is usually about 12–32wt%.

[0034] The hole impregnation electrode may contain silicon oxide (SiO₂) in order to adjust a work function. The content of silicon oxide (SiO₂) is SiO₂ to ITO. About 0.5 – 10% is desirable at a mol ratio. SiO₂ The work function of ITO increases by containing.

[0035] As for especially the electrode of the side which takes out light, it is desirable that a luminescence wavelength band and light transmittance [especially usually as opposed to each luminescence light 400–700nm] are 90% or more 80% or more. If permeability becomes low, the luminescence from a luminous layer itself will decline and it will become difficult to get about brightness required as a light emitting device.

[0036] Especially the thickness of an electrode has the desirable range of 50–300nm 50–500nm. Moreover, although especially a limit does not have the upper limit, if not much thick, the worries about decline in permeability, exfoliation, etc. will arise. When thickness is too thin, sufficient effectiveness is not acquired but there is a problem also in respect of the film reinforcement at the time of manufacture etc.

[0037] The organic EL device of this invention is good to consider substrate 1 / electronic notes telegram pole 2 / inorganic insulation electron injection layer 4 / luminous layer 5 / hole impregnation electrode 3, and the usual laminating configuration (for a hole impregnation electrode to be in a substrate side.) as the configuration by which the laminating was carried out to reverse, as shown in drawing 1 . By considering as a reverse laminating, the damage to the organic layer by ashing at the time of inorganic electron injection layer membrane formation can be prevented. Moreover, as shown, for example in drawing 2 , it is good also as a configuration to which the laminating of substrate 1 / hole impregnation electrode 3 / luminous layer 5 / inorganic insulation electron injection layer 4 / the electronic notes telegram pole 2 was carried out one by one. In this case, what is necessary is just to make an inorganic electron injection layer into the above-mentioned two-layer structure. These are chosen suitably and used by a specification, a production process, etc. of a display. In drawing 1 and 2, the actuation power source E is connected between the hole impregnation electrode 2 and the electronic notes telegram pole 2. In addition, the above-mentioned luminous layer 5 expresses the luminous layer of a wide sense, and contains a hole impregnation transporting bed, a luminous layer in a narrow sense, a hole transporting bed, etc.

[0038] moreover, the component of the above-mentioned invention -- an electrode layer / inorganic layer (inorganic insulation electron injection layer), a luminous layer / electrode layer / inorganic layer, a luminous layer / electrode layer / inorganic layer, and a luminous layer / electrode layer -- you may put on ... and multistage. Such component structure can perform color tone adjustment and multiple-color-izing of the luminescent color.

[0039] A luminous layer consists of a cascade screen of one kind which participates in a luminescence function at least, or two kinds or more of organic compound thin films.

[0040] A luminous layer has a hole (electron hole) and electronic impregnation functions, those transport functions, and the function to make recombination of a hole and an electron generate an exciton. An electron and a hole can be poured in and conveyed with easily and sufficient balance by using a neutral compound for a luminous layer comparatively electronically.

[0041] The luminous layer may have further everything but a luminous layer in a narrow sense for the hole impregnation transporting bed, the electronic transporting bed, etc. as occasion demands.

[0042] A hole impregnation transporting bed has the function which bars the function which makes easy

impregnation of the hole from a hole impregnation electrode, the function convey a hole to stability, and an electron, and the electronic transporting bed prepared as occasion demands has the function which bars the function which makes easy impregnation of the electron from an inorganic electron injection layer, the function convey an electron to stability, and a hole. These layers buildup – Make the hole and electron which are poured into a luminous layer shut up, make a recombination field optimize, and improve luminous efficiency.

[0043] Although the thickness of a luminous layer, the thickness of a hole impregnation transporting bed, and especially the thickness of an electronic transporting bed are not restricted and change also with formation approaches, it is usually desirable to be especially referred to as 10–300nm about 5–500nm.

[0044] What is necessary is just to make them into comparable as the thickness of a luminous layer or 1 / about 10 to 10 times, although the thickness of a hole impregnation transporting bed and the thickness of an electronic transporting bed are based on the design of recombination / luminescence field. When dividing the impregnation layer and transporting bed of a hole, it is desirable that set an impregnation layer to 1nm or more, and a transporting bed sets to 1nm or more. The upper limit of the thickness of the impregnation layer at this time and a transporting bed is [in an impregnation layer] usually about 500nm at about 500nm and a transporting bed. About such thickness, it is also the same as when preparing two layers of impregnation transporting beds.

[0045] The luminous layer of an organic EL device is made to contain the fluorescence matter which is the compound which has a luminescence function. At least one sort chosen from compounds, such as a compound which is indicated by JP,63-264692,A, for example, Quinacridone, rubrene, and styryl system coloring matter, as such fluorescence matter, for example is mentioned. moreover, quinoline derivatives, such as metal complex coloring matter which makes a ligand eight quinolinols, such as tris (8–quinolinolato) aluminum, or the derivative of those, a tetra–phenyl butadiene, an anthracene, perylene, coronene, and 12–phtalo peri — non, a derivative etc. is mentioned. Furthermore, a phenyl anthracene derivative given in JP,8-12600,A (Japanese Patent Application No. No. 110569 [six to]), a tetra–aryl ethene derivative given in JP,8-12969,A (Japanese Patent Application No. No. 114456 [six to]), etc. can be used.

[0046] Moreover, it is desirable to use it combining the host substance which can emit light by itself, and the activity as a dopant is desirable. the content of the compound in the luminous layer in such a case – 0.01 – 10wt%, and further 0.1 – 5wt % it is — things are desirable. The luminescence wavelength property of a host substance can be changed by using it combining a host substance, and while luminescence which shifted to long wavelength is attained, the luminous efficiency and stability of a component improve.

[0047] As a host substance, a quinolinolato complex is desirable and the aluminum complex which makes an eight quinolinol or its derivative a ligand further is desirable. As such an aluminum complex, what is indicated by JP,63-264692,A, JP,3-255190,A, JP,5-70733,A, JP,5-258859,A, JP,6-215874,A, etc. can be mentioned.

[0048] First specifically Tris (8–quinolinolato) aluminum, screw (8–quinolinolato) magnesium, Screw ([Benzof]–8–quinolinolato) zinc, screw (2–methyl–8–quinolinolato) aluminum oxide, A tris (8–quinolinolato) indium, tris (5–methyl–8–quinolinolato) aluminum, 8–quinolinolato lithium, a tris (5–chloro–8–quinolinolato) gallium, There are screw (5–chloro–8–quinolinolato) calcium, 5, 7–dichloro–8–quinolinolato aluminum, tris (5, 7–dibromo–8–hydroxy quinolinolato) aluminum, Pori [zinc (II)–screw (8–hydroxy–5–kino RINIRU) methane], etc.

[0049] You may be the aluminum complex which has other ligands besides an eight quinolinol or its derivative. Moreover, as such a thing Screw (2–methyl–8–quinolinolato) (phenolate) aluminum (III), Screw (2–methyl–8–quinolinolato) (alt.–KUREZORATO) aluminum (III), Screw (2–methyl–8–quinolinolato) (METAKUREZORATO) aluminum (III), Screw (2–methyl–8–quinolinolato) (Para–KUREZORATO) aluminum (III), Screw (2–methyl–8–quinolinolato) (ortho–phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2–methyl–8–quinolinolato) (meta–phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2–methyl–8–quinolinolato) (para–

phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2,3-dimethylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 4-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-diphenyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 4, 6-triphenyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 6-trimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 5, 6-tetramethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (1-NAFUTORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (ortho-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (meta-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-ethyl-8-quinolinolato) (Para-KUREZORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), screw (2-methyl-5-cyano-8-quinolinolato) (alt.-KUREZORATO) aluminum (III) and screw (2-methyl-6-trifluoromethyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III) etc. -- it is.

[0050] In addition, screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-methoxy quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2-methyl-4-methoxy quinolinolato) aluminum (III), Screw (5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), screw (2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III) etc. -- you may be .

[0051] As other host substances, a phenyl anthracene derivative given in JP,8-12600,A (Japanese Patent Application No. No. 110569 [six to]), a tetra-aryl ethene derivative given in JP,8-12969,A (Japanese Patent Application No. No. 114456 [six to]), etc. are desirable.

[0052] A luminous layer may serve as an electronic transporting bed, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. What is necessary is just to vapor-deposit these fluorescence matter.

[0053] Moreover, as for a luminous layer, it is also desirable to consider as the mixing layer of at least one sort of hole impregnation transportability compounds and at least one sort of electron injection transportability compounds if needed, and it is desirable to make a dopant contain in this mixing layer further. The content of the compound in such a mixing layer is 0.01 - 20wt%, and further 0.1 - 15wt %. Carrying out is desirable.

[0054] In a mixing layer, since the hopping conduction pass of a carrier is made, each carrier moves in the inside of the advantageous matter in polarity, since polar carrier impregnation of reverse stops being able to happen easily, an organic compound stops being able to receive a damage easily and it has the advantage that a component life is extended. Moreover, while being able to change the luminescence wavelength property which the mixing layer itself has by making such a mixing layer contain the above-mentioned dopant and being able to make luminescence wavelength shift to long wavelength, luminescence reinforcement can be raised and the stability of a component can also be raised.

[0055] What is necessary is just to choose respectively the hole impregnation transportability compound and electron injection transportability compound which are used for a mixing layer from the below-mentioned hole impregnation transportability compound and an electron injection transportability compound. It is still more desirable to use the amine derivative which had strong fluorescence as a hole impregnation transportability compound especially, for example, the triphenyl diamine derivative which is a hole transportability compound, and a styryl amine derivative and an amine derivative with the aromatic series condensed ring.

[0056] As a compound of electron injection transportability, it is desirable to use a quinoline derivative, the metal complex which makes an eight quinolinol thru/or its derivative a ligand further, especially tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3). Moreover, it is also desirable to use the above-mentioned phenyl anthracene derivative and a tetra-aryl ethene derivative.

[0057] It is still more desirable to use the amine derivative which had strong fluorescence as a compound for hole impregnation transporting beds, for example, the triphenyl diamine derivative which is the above-mentioned hole transportability compound, and a styryl amine derivative and an amine derivative with the aromatic series condensed ring.

[0058] Although the mixing ratio in this case is based on each carrier mobility and carrier concentration, generally, the weight ratio of a compound which has the compound / electron injection transport function of a hole impregnation transportability compound is desirable to 1 / 99 - 99/1, and a pan, and it is desirable to make it 10 / 90 - 90/10, and become about 20 / 80 to 80/20 preferably especially.

[0059] Moreover, mixed layer thickness is more than the thickness equivalent to one layer of molecular layers, and it is desirable to carry out to under the thickness of an organic compound layer. It is desirable to specifically be referred to as 1-85nm, and it is desirable to be especially referred to as 5-50nm further 5-60nm.

[0060] Moreover, although the vapor codeposition evaporated from a different source of vacuum evaporatio as the formation approach of a mixing layer is desirable, when vapor pressure (evaporating temperature) is comparable or very near, it can be made to be able to mix within the same vacuum evaporatio board beforehand, and can also vapor-deposit. Although it is more desirable for compounds to mix the mixing layer to homogeneity, depending on the case, a compound may exist in the shape of an island. Generally a luminous layer forms a luminous layer in predetermined thickness by vapor-depositing an organic fluorescent material, or making it distribute in a resin binder, and coating.

[0061] Moreover, the various organic compounds indicated by JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, JP,5-234681,A, JP,5-239455,A, JP,5-299174,A, JP,7-126225,A, JP,7-126226,A, JP,8-100172,A, and EP0650955A1 grade can be used for a hole impregnation transportability compound. For example, they are a tetra-aryl BENJISHIN compound (thoria reel diamine thru/or triphenyl diamine: TPD), the third class amine of aromatic series, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the OKISA diazole derivative that has an amino group, the poly thiophene, etc. These compounds may use two or more sorts together, using only one sort. What is necessary is to make it another layer, to carry out a laminating or just to mix, when using two or more sorts together.

[0062] Quinoline derivatives, such as an organometallic complex which makes a ligand eight quinolinols, such as tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3), or the derivative of those, an OKISA diazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorene derivative, etc. can be used for the electronic transporting bed prepared if needed. An electronic transporting bed may serve as a luminous layer, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. Formation of an electronic transporting bed should just be based on vacuum evaporatio etc. like a luminous layer. Although the electronic transporting bed of this organic substance ingredient is not required, it may usually be prepared according to the conditions of the configuration and others of a component.

[0063] It is desirable to use a vacuum deposition method for formation of a hole impregnation transporting bed, a luminous layer, and the electronic transporting bed of an organic material, since a homogeneous thin film can be formed. When a vacuum deposition method is used, an amorphous condition or the diameter of crystal grain is 0.1 micrometers. The following homogeneous thin films are obtained. The diameter of crystal grain is 0.1 micrometers. If it has exceeded, it will become uneven luminescence, driver voltage of a component must be made high, and the injection efficiency of a hole will also fall remarkably.

[0064] Considering as the degree of vacuum of 10^{-4} or less Pa, although especially the conditions of vacuum deposition are not limited, an evaporation rate is 0.01 - 1 nm/sec. Considering as extent is

desirable. Moreover, it is desirable to form each class continuously in a vacuum. If it forms continuously in a vacuum, since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class, a high property is acquired. Moreover, driver voltage of a component can be made low or generating and growth of a dark spot can be controlled.

[0065] When using a vacuum deposition method for formation of these each class and making one layer contain two or more compounds, it is desirable that carry out temperature control of each boat into which the compound was put, and it carries out vapor codeposition according to an individual.

[0066] Furthermore, in order to prevent oxidation of the organic layer of a component, or an electrode, it is desirable to close a component top with a closure plate etc. In order to prevent trespass of moisture, an adhesive resin layer is used for a closure plate, and it pastes up and seals a closure plate. closure gas -- Ar, helium, and N₂ etc. -- inert gas etc. is desirable. Moreover, the moisture content of this closure gas is 100 ppm. It is 10 ppm more preferably hereafter. It is 1 ppm especially hereafter. It is desirable that it is the following. Although there is especially no lower limit in this moisture content, it is usually 0.1 ppm. It is extent.

[0067] Especially glass is desirable, although it is plate-like preferably as an ingredient of a closure plate and the transparence thru/or translucent ingredient of glass, a quartz, resin, etc., etc. is mentioned. As such glass material, although the field of cost to alkali glass is desirable, the thing of glass presentations, such as soda lime glass, lead alkali glass, borosilicate glass, aluminosilicate glass, and silica glass, is also desirable. Glass material without surface treatment can use it cheaply with soda glass especially, and it is desirable. As a closure plate, a metal plate, a plastic sheet, etc. can also be used besides a glass plate.

[0068] A closure plate may adjust height using a spacer and may hold it in desired height. As an ingredient of a spacer, a resin bead, a silica bead, a glass bead, glass fiber, etc. are mentioned, and a glass bead etc. is especially desirable. Although a spacer is usually the granular object to which particle size was equal, as long as especially the configuration is not limited and there is no trouble in the function as a spacer, it may be various configurations. As the magnitude, the diameter of circle conversion is 1–20 micrometers. It is 1–10 micrometers more preferably. It is 2–8 micrometers especially. It is desirable. The thing of such a diameter is 100 micrometers of grain length. It is desirable that it is [following] extent, and although especially the minimum is not regulated, it is usually a diameter and more than comparable.

[0069] In addition, when a crevice is formed in a closure plate, even if it uses it, it is not necessary to use a spacer. As desirable magnitude in the case of using it, although it is good in said range, it is 2–8 micrometers especially. The range is desirable.

[0070] It may be beforehand mixed into the adhesives for closure, or a spacer may be mixed at the time of adhesion. the content of the spacer in the adhesives for closure -- desirable -- 0.01 – 30wt% -- it is 0.1 – 5wt% more preferably.

[0071] Although the stable bond strength can be maintained as adhesives, and it is not limited especially if airtightness is good, it is desirable to use cation hardening type ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive.

[0072] In this invention, as a substrate which forms the organic electroluminescence structure, a crystal substrate, for example, Si, GaAs, ZnSe, ZnS, GaP, InP, etc. are raised, and an amorphous substrate, for example, glass, a quartz, etc. can also use for these crystal substrates a crystalline substance and the substrate in which the buffer layer of amorphous or a metal was formed. Moreover, as a metal substrate, Mo, aluminum, Pt, Ir, Au, Pd, etc. can be used, and a glass substrate is used preferably. Since a substrate becomes an ordinary light ejection side, it is desirable to have the same light transmission nature as the above-mentioned electrode.

[0073] Furthermore, many this invention components may be arranged in on a flat surface. The luminescent color of each component arranged in on a flat surface can be changed, and it can be made the display of a color.

[0074] The luminescent color may be controlled using the color conversion film which contains the color

filter film and the fluorescence matter in a substrate, or the dielectric reflective film.

[0075] What is necessary is to adjust the property of a light filter according to the light in which an organic EL device emits light, and just to optimize ejection effectiveness and color purity, although what is necessary is just to use for the color filter film the light filter used with the liquid crystal display etc.

[0076] Moreover, if the light filter which can cut the outdoor daylight of short wavelength in which an EL element ingredient and a fluorescence conversion layer carry out optical absorption is used, the contrast of the lightfastness and a display of a component will also improve.

[0077] Moreover, it is good as for instead of a light filter using an optical thin film like a dielectric multilayer.

[0078] Although the fluorescence conversion filter film is absorbing the light of EL luminescence and making light emit from the fluorescent substance in the fluorescence conversion film and performs color conversion of the luminescent color, it is formed from three, a binder, a fluorescence ingredient, and an optical absorption ingredient, as a presentation.

[0079] As for a fluorescence ingredient, it is [that what is necessary is just to use what has a high fluorescence quantum yield] fundamentally desirable for absorption to be strong in EL luminescence wavelength region. What is necessary is actually, for laser coloring matter etc. to be suitable and just to use a rhodamine system compound, a perylene system compound and a cyanine system compound, a phthalocyanine system compound (for subphthalocyanine etc. to be included) naphthalo imide system compound and a condensed-ring hydrocarbon system compound, a condensation heterocycle system compound, a styryl system compound, a coumarin system compound, etc.

[0080] As for a binder, what can perform detailed patterning in photolithography, printing, etc. is [that what is necessary is just to choose an ingredient which does not quench fluorescence fundamentally] desirable. Moreover, when formed in the condition of touching a hole impregnation electrode, on a substrate, an ingredient which does not receive a damage at the time of membrane formation of a hole impregnation electrode (ITO, IZO) is desirable.

[0081] When the optical absorption of a fluorescence ingredient is insufficient, it uses, but when there is no need, it is not necessary to use an optical absorption ingredient. Moreover, an optical absorption ingredient should just choose an ingredient which does not quench the fluorescence of a fluorescence ingredient.

[0082] Although the organic EL device of this invention is used as an EL element of a direct-current actuation mold and a pulse actuation mold, it can also usually be considered as alternating current actuation. Applied voltage is usually 2-30V. It considers as extent.

[0083]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

Scrub washing of the trade name by Corning, Inc. 7059 substrate was carried out using neutral detergent as a <example 1> glass substrate.

[0084] This substrate top was fixed to the substrate electrode holder of a vacuum evaporator, and the inside of a tub was decompressed to 1×10^{-4} or less Pa. Subsequently, with reduced pressure maintained, aluminum was vapor-deposited in thickness of 20nm, and Li₂O was continuously vapor-deposited in thickness of 5nm, and it considered as the auxiliary electrode and the electronic notes telegram pole.

[0085] Furthermore, with reduced pressure maintained, it moved to the sputtering system and the inorganic electron injection layer was formed at the target at 1nm thickness using what did 5 mol% mixing of silicon oxide (SiO₂) to potassium oxide (K₂O: 2.0eV of electron affinities). As membrane formation conditions at this time, it is O₂ to the substrate temperature of 25 degrees C, and sputtering gas Ar. It mixes so that it may be set to 1:1, and they are membrane formation rate 1 nm/min, the working pressure of 0.5Pa, and charge power 5 W/cm². It carried out.

[0086] having maintained reduced pressure -- N, N, N', and N' - tetrakis (m-biphenyl) -1 and 1' -- the -

biphenyl -4 and 4' - diamine (TPD), tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3), and rubrene were vapor-deposited in thickness of 40nm as whole evaporation rate 0.2 nm/sec, and were made into the luminous layer. TPD:Alq 3 = 1:1 (weight ratio) and this mixture -- receiving -- rubrene -- 0.5-mol% -- it doped. [0087] Subsequently, with vacuum deposition, TPD was vapor-deposited in thickness of 20nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, the hole transporting bed was formed, the poly thiophene was vapor-deposited in thickness of 10nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, and the hole impregnation layer was formed.

[0088] Furthermore, the ITO hole impregnation electrode layer of 200nm of thickness was formed by the DC magnetron sputtering method using the ITO oxide target.

[0089] Glass closure was carried out at the last and the organic EL device (reverse laminating) was obtained.

[0090] In the above, instead of forming an inorganic hole impregnation layer, it vapor-deposited in thickness of 30nm, the organic EL device made into the electron injection transporting bed was produced, and it considered as the comparison sample with vacuum deposition by making tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3) into evaporation rate 0.2 nm/sec.

[0091] K2 O/SiO2 SiO [as opposed to / as a result of carrying out the component analysis of the mixed thin film by X-ray fluorescence / K2O]2 The mol ratio was 4.9%.

[0092] When electric field were impressed to the obtained organic EL device, diode characteristics were shown, the ITO side was made plus and bias of the ALi side was made to minus in air at it, the current increased with the increment in an electrical potential difference, and luminescence which observed from the closure plate side and was carried out clearly in the usual interior of a room was observed. Moreover, lowering of brightness was not seen even if it carried out repeat luminescence actuation.

[0093] Next, it is 100 mA/cm2 as an accelerated test. Luminescence brightness and a life property were investigated with the fixed current. Compared with the same comparison sample, luminescence brightness was completely improving about 10% except having made the conventional organic material into the electron injection transporting bed. Moreover, this invention sample was maintaining 80% or more of brightness to brightness having reduced the comparison sample by half in 200 hours in 200 hours.

[0094] It is thought by having replaced the electron injection layer with the organic compound, and having used the chemical stable inorganic oxide as a reason the outstanding life property was acquired, by this example, that it is because the hole was blocked and impregnation of the electron to a luminous layer was effectively carried out to stability over long duration.

[0095] The same substrate as the <example 2> example 1 was fixed to the substrate electrode holder of a sputtering system, and the ITO hole impregnation electrode layer of 200nm of thickness was formed by the DC magnetron sputtering method using the ITO oxide target.

[0096] The substrate with which ITO was formed was cleaned ultrasonically using neutral detergent, an acetone, and ethanol, and it pulled up out of boiling ethanol, and dried. Subsequently, after washing a front face UV/O3, it fixed to the substrate electrode holder of a vacuum evaporator, and the inside of a tub was decompressed to 1×10^{-4} or less Pa.

[0097] Subsequently, with vacuum deposition, the poly thiophene was vapor-deposited in thickness of 10nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, the hole impregnation layer was formed, TPD was vapor-deposited in thickness of 20nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, and the hole transporting bed was formed.

[0098] having maintained reduced pressure -- N, N, N', and N' - tetrakis (m-biphenyl) -1 and 1' -- the - biphenyl -4 and 4' - diamine (TPD), tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3), and rubrene were vapor-deposited in thickness of 40nm as whole evaporation rate 0.2 nm/sec, and were made into the luminous layer. TPD:Alq 3 = 1:1 (weight ratio) and this mixture -- receiving -- rubrene -- 0.5-mol% -- it doped.

[0099] Furthermore, with reduced pressure maintained, it moved to the sputtering system and the inorganic insulation electron injection layer was formed at the target at 1nm thickness using what did 5

mol% mixing of silicon oxide (SiO_2) to potassium oxide (K_2O : electron affinity 2.0). As membrane formation conditions, they are the substrate temperature of 25 degrees C, membrane formation rate 1 nm/min, the working pressure of 0.5Pa, and charge power 5 W/cm². It carried out. At this time, carrying out 100SCCM supply, sputtering gas is first made into Ar:100%, an inorganic insulation electron injection layer is formed and continued to 0.5nm thickness, and it is Ar/O₂ : The inorganic insulation electron injection layer was formed to 0.5nm thickness, carrying out 100SCCM supply as 1/1.

[0100] Furthermore, with reduced pressure maintained, Li₂O was vapor-deposited in thickness of 5nm, and aluminum was continuously vapor-deposited in thickness of 20nm, and it considered as the electronic notes telegram pole and the auxiliary electrode.

[0101] Glass closure was carried out at the last and the organic EL device (forward laminating) was obtained.

[0102] K₂ O/SiO₂ As a result of carrying out the component analysis of the mixed thin film by X-ray fluorescence, the oxygen content of a lower layer (membranes are formed without O₂) was about 70 usual%.

[0103] When the electrical potential difference was impressed between the hole impregnation electrode and the electronic notes telegram pole and having been driven like the example 1, it checked from the substrate side and the almost same luminescence as an example 1 has been checked.

[0104] Scrub washing of the trade name by Corning, Inc. 7059 substrate was carried out using neutral detergent as a <example 3> glass substrate.

[0105] This substrate top was fixed to the substrate electrode holder of a vacuum evaporator, and the inside of a tub was decompressed to 1x10⁻⁴ or less Pa. Subsequently, with reduced pressure maintained, aluminum was vapor-deposited in thickness of 20nm, and Li₂O was continuously vapor-deposited in thickness of 5nm, and it considered as the auxiliary electrode and the electronic notes telegram pole.

[0106] Furthermore, with reduced pressure maintained, it moved to the sputtering system and the inorganic electron injection layer was formed at the target at 1nm thickness using what did 3 mol% mixing of a germanium dioxide (GeO_2) to the oxidization rubidium (Rb_2O). As membrane formation conditions at this time, it is O₂ to the substrate temperature of 25 degrees C, and sputtering gas Ar. It mixes so that it may be set to 1:1, and they are membrane formation rate 1 nm/min, the working pressure of 0.5Pa, and charge power 5 W/cm². It carried out.

[0107] having maintained reduced pressure -- N, N, N', and N' -- tetrakis (m-biphenyl) -1 and 1' -- the - biphenyl -4 and 4' - diamine (TPD), tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq₃), and rubrene were vapor-deposited in thickness of 40nm as whole evaporation rate 0.2 nm/sec, and were made into the luminous layer. TPD:Alq₃ = 1:1 (weight ratio) and this mixture -- receiving -- rubrene -- 0.5-mol% -- it doped.

[0108] Subsequently, with vacuum deposition, TPD was vapor-deposited in thickness of 20nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, the hole transporting bed was formed, the poly thiophene was vapor-deposited in thickness of 10nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, and the hole impregnation layer was formed.

[0109] Furthermore, the ITO hole impregnation electrode layer of 200nm of thickness was formed by the DC magnetron sputtering method using the ITO oxide target.

[0110] Glass closure was carried out at the last and the organic EL device (reverse laminating) was obtained.

[0111] In the above, instead of forming an inorganic hole impregnation layer, it vapor-deposited in thickness of 30nm, the organic EL device made into the electron injection transporting bed was produced, and it considered as the comparison sample with vacuum deposition by making tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq₃) into evaporation rate 0.2 nm/sec.

[0112] Rb₂ O/GeO₂ GeO [as opposed to / as a result of carrying out the component analysis of the mixed thin film by X-ray fluorescence / Rb₂O]₂ The mol ratio was 2.9%.

[0113] When electric field were impressed to the obtained organic EL device, diode characteristics were

shown, the ITO side was made plus and bias of the AlLi side was made to minus in air at it, the current increased with the increment in an electrical potential difference, and luminescence which observed from the closure plate side and was carried out clearly in the usual interior of a room was observed. Moreover, lowering of brightness was not seen even if it carried out repeat luminescence actuation. [0114] Next, it is 100 mA/cm² as an accelerated test. Luminescence brightness and a life property were investigated with the fixed current. Compared with the same comparison sample, luminescence brightness was completely improving about 10% except having made the conventional organic material into the electron injection transporting bed. Moreover, this invention sample was maintaining 80% or more of brightness to brightness having reduced the comparison sample by half in 200 hours in 200 hours.

[0115] It is thought that it is because the hole was blocked by having replaced the electron injection layer with the organic compound like the example 1, and having used the chemical stable inorganic oxide and this example carried out impregnation of the electron to a luminous layer to stability over long duration effectively as a reason the outstanding life property was acquired.

[0116] In the <example 4> example 1, the principal component of an inorganic electron injection layer is replaced with potassium oxide (K₂O). Lithium oxide (Li₂O), sodium oxide (Na₂O), caesium oxide (Cs₂O), A calcium oxide (CaO), a strontium oxide (SrO), the barium oxide (BaO), Yttrium oxide (Y₂O₃), an oxidation hafnium (HfO₂), When one sort of an oxidization terbium (Tb₂O₃) and a thorium oxide (ThO₂) or two sorts or more should be contained and also the organic EL device was obtained like the example 1, the almost same result as an example 1 was obtained.

[0117]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, it has the merit which an organic material and an inorganic material have, and it is long lasting, effectiveness is improved, and an organic EL device with low operating voltage can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view having shown the example of a configuration of the organic EL device of this invention.

[Drawing 2] It is the outline sectional view having shown other examples of a configuration of the organic EL device of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional view of the organic EL device of the two-layer structure of having a hole transporting bed.

[Drawing 4] It is the sectional view of the organic EL device of the three-tiered structure which has a hole transporting bed and an electronic transporting bed.

[Description of Notations]

- 1 Substrate
 - 2 Hole Impregnation Electrode
 - 3 Electronic Notes Telegram Pole
 - 4 Inorganic Insulation Electron Injection Layer
 - 5 Luminous Layer (Organic Layer)
 - 11 Substrate
 - 12 Hole Impregnation Electrode
 - 13 Electronic Notes Telegram Pole
 - 14 Hole Transporting Bed
 - 15 Luminous Layer
 - 16 Electronic Transporting Bed
-

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-40589

(P2000-40589A)

(43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	A 3 K 0 0 7
G 0 9 F 9/30	3 6 5	G 0 9 F 9/30	3 6 5 Z 5 C 0 9 4
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-222272

(22) 出願日 平成10年7月22日(1998.7.22)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 小堀 勇

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

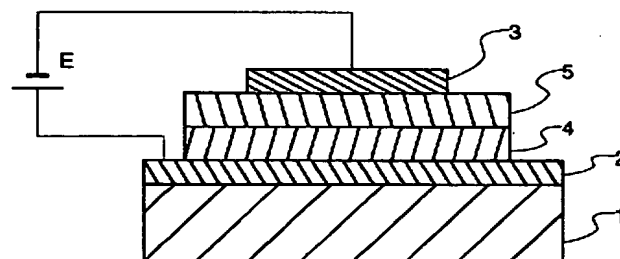
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、長寿命で、効率が改善され、動作電圧が低く、実用的価値の大きい有機EL素子を提供する。

【解決手段】 基板1上に、ホール注入電極2と電子注入電極3とを有し、これらの電極間に少なくとも発光機能に関与する有機層5を有する有機EL素子であって、前記電子注入電極3と有機層5との間には、主成分として電子親和力3eV以下の酸化物を含有し、これに安定成分が添加されている無機絶縁性電子注入層4を有する有機EL素子。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、ホール注入電極と電子注入電極とを有し、これらの電極間に少なくとも発光機能に与する有機層を有する有機EL素子であって、前記電子注入電極と有機層との間には、主成分として電子親和力3eV以下の酸化物を含有し、これに安定成分が添加されている無機絶縁性電子注入層を有する有機EL素子。

【請求項2】 前記無機電子注入層は、安定成分として、酸化ゲルマニウム (GeO_2) および／または酸化シリコン (SiO_2) を含有する請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記安定成分としての酸化ゲルマニウム (GeO_2) および／または酸化シリコン (SiO_2) を、前記主成分に対して、 GeO_2 および／または SiO_2 換算で50 mol%以下含有する請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記主成分として、酸化リチウム (Li_2O_3)、酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化カリウム (K_2O)、酸化ルビジウム (Rb_2O)、酸化セシウム (Cs_2O)、酸化カルシウム (CaO)、酸化ストロンチウム (SrO)、酸化バリウム (BaO)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化テルビウム (Tb_2O_3) および酸化トリウム (ThO_2) の1種または2種以上を含有する請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 基板上に、少なくとも電子注入電極と、無機絶縁性電子注入層と、発光層と、ホール注入電極とが順次積層されている請求項1～4のいずれかの有機EL素子。

【請求項6】 前記無機電子注入層は、有機層側に酸素が多く、電子注入電極側に酸素が少ない構造を有する請求項1～5のいずれかの有機EL素子。

【請求項7】 基板上に、少なくともホール注入電極と、有機層と、無機電子注入層と、電子注入電極とが順次積層されている請求項6の有機EL素子。

【請求項8】 電子注入電極と有機層との間に、主成分として電子親和力3eV以下の酸化物を含有し、これに安定成分が添加されている無機電子注入層を成膜するに際し、酸素を加えることなく全体の膜厚の1/5～4/5成膜した後、 O_2 を1～99%程度添加して残りの部分を成膜する有機EL素子の製造方法。

【請求項9】 請求項6または7の有機EL素子を得る請求項8の有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL（電界発光）素子に関し、詳しくは、有機化合物の薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる無機／有機接合

2

構造に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に有機EL素子は、ガラス基板上にITOなどの透明電極を形成し、その上に有機アミン系のホール輸送層、電子導電性を示しかつ強い発光を示すたとえばAlq3材からなる有機発光層を積層し、さらに、MgAgなどの仕事関数の小さい電極を形成した構造の基本素子としている。

【0003】これまでに報告されている素子構造としては、ホール注入電極及び電子注入電極の間に1層または複数層の有機化合物層が挟まれた構造となっており、有機化合物層としては、2層構造あるいは3層構造がある。

【0004】2層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層が形成された構造または、ホール注入電極と電子注入電極の間に発光層と電子輸送層が形成された構造がある。3層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造がある。また、単一層に全ての役割を持たせた単層構造も高分子や混合系で報告されている。

【0005】図3および図4に、有機EL素子の代表的な構造を示す。

【0006】図3では基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間に有機化合物であるホール輸送層14と発光層15が形成されている。この場合、発光層15は、電子輸送層の機能も果たしている。

【0007】図4では、基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間に有機化合物であるホール輸送層14と発光層15と電子輸送層16が形成されている。

【0008】これら有機EL素子においては、共通して、信頼性が問題となっている。すなわち、有機EL素子は、原理的にホール注入電極と、電子注入電極とを有し、これら電極間から効率よくホール・電子を注入輸送するための有機層を必要とする。しかしながら、これらの材料は、製造時にダメージを受けやすく、電極との親和性にも問題がある。また、有機薄膜の劣化もLED、LDに較べると著しく大きいという問題を有している。

【0009】また、有機材料は比較的高価なものが多く、低コストの有機EL素子応用製品を提供するために、その一部の構成膜を安価な無機材料で置き換えることのメリットは大きい。

【0010】また、今まで以上に発光効率を改善し、低駆動電圧で、より消費電流の少ない素子の開発が望まれている。

【0011】このような問題を解決するために、有機材料と無機半導体材料のそれぞれのメリットを利用する方法が考えられている。すなわち、有機ホール輸送層を無

(3)

3

機p型半導体に置き換えた有機／無機半導体接合である。このような検討は、特許第2636341号、特開平2-139893号公報、特開平2-207488号公報、特開平6-119973号公報で検討されているが、発光特性や基本素子の信頼性で素子従来の有機ELを越える特性を得ることが不可能であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、長寿命で、効率が改善され、動作電圧が低く、低コストな有機EL素子を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(9)のいずれかの構成により達成される。

(1) 基板上に、ホール注入電極と電子注入電極とを有し、これらの電極間に少なくとも発光機能に関与する有機層を有する有機EL素子であって、前記電子注入電極と有機層との間には、主成分として電子親和力3eV以下の酸化物を含有し、これに安定成分が添加されている無機絶縁性電子注入層を有する有機EL素子。

(2) 前記無機電子注入層は、安定成分として、酸化ゲルマニウム(GeO_2)および／または酸化シリコン(SiO_2)を含有する上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記安定成分としての酸化ゲルマニウム(GeO_2)および／または酸化シリコン(SiO_2)を、前記主成分に対して、 GeO_2 および／または SiO_2 換算で50 mol%以下含有する上記(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記主成分として、酸化リチウム(Li_2O 3), 酸化ナトリウム(Na_2O), 酸化カリウム(K_2O), 酸化ルビジウム(Rb_2O), 酸化セシウム(Cs_2O), 酸化カルシウム(CaO), 酸化ストロンチウム(SrO), 酸化バリウム(BaO), 酸化イットリウム(Y_2O_3), 酸化ハフニウム(HfO_2), 酸化テルビウム(Tb_2O_3) および酸化トリウム(ThO_2) の1種または2種以上を含有する上記(1)～(3)のいずれかの有機EL素子。

(5) 基板上に、少なくとも電子注入電極と、無機絶縁性電子注入層と、発光層と、ホール注入電極とが順次積層されている上記(1)～(4)のいずれかの有機EL素子。

(6) 前記無機電子注入層は、有機層側に酸素が多く、電子注入電極側に酸素が少ない構造を有する上記(1)～(5)のいずれかの有機EL素子。

(7) 基板上に、少なくともホール注入電極と、有機層と、無機電子注入層と、電子注入電極とが順次積層されている上記(6)の有機EL素子。

(8) 電子注入電極と有機層との間に、主成分として電子親和力3eV以下の酸化物を含有し、これに安定成分が添加されている無機電子注入層を成膜するに際し、酸

4

素を加えることなく全体の膜厚の1/5～4/5成膜した後、 O_2 を1～99%程度添加して残りの部分を成膜する有機EL素子の製造方法。

(9) 上記(6)または(7)の有機EL素子を得る上記(8)の有機EL素子の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、基板上に、ホール注入電極と電子注入電極とを有し、これらの電極間に少なくとも発光機能に関与する有機層を有する有機EL素子であって、前記電子注入電極と有機層との間には、主成分として電子親和力3eV以下の酸化物を含有し、これに安定成分が添加されている無機絶縁性電子注入層を有する。

【0015】このように、電子親和力3eV以下の酸化物を主成分とし、これに安定成分が添加されている無機絶縁性電子注入層とすることにより、電子注入電極から発光層側となる有機層へ効率よく電子を注入し、有機層側から電子注入電極へのホールの移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。すなわち、無機絶縁性電子注入層の伝導帯での仕事関数は3.0eV程度以下であり、バンドギャップは5～8eV程度となるので、電子注入電極から発光層へ効率よく電子を注入することができ、ホールの電子注入電極への移動を抑制することができる。この仕事関数は、下記の仕事関数調整成分により、適宜調整して用いることができる。また、耐候性、耐熱性等、無機材料の有するメリットと、発光波長や発光特性等、素子設計の自由度が大きいといった有機材料の有するメリットを併せ持った有機EL素子とすることができる。

【0016】無機絶縁性電子注入層の主成分は、電子親和力3eV以下、好ましくは0.8～3eVの酸化物である。また、大気中に放置した場合に吸湿性の少ない材料が安定していて好ましい。このような材料として、例えば、酸化リチウム(Li_2O), 酸化ナトリウム(Na_2O), 酸化カリウム(K_2O), 酸化ルビジウム(Rb_2O), 酸化セシウム(Cs_2O), 酸化カルシウム(CaO), 酸化ストロンチウム(SrO), 酸化バリウム(BaO), 酸化イットリウム(Y_2O_3), 酸化ハフニウム(HfO_2), 酸化テルビウム(Tb_2O_3) および酸化トリウム(ThO_2) を挙げることができる。これらの酸化物は1種または2種以上を用いることができる。

【0017】安定成分としては、大気中に放置しても吸湿性の非常に少ない酸化物が好ましく、特に酸化シリコン(SiO_2) および／または酸化ゲルマニウム(GeO_2) が好ましい。これらを必要により主成分の酸化物に対して、 SiO_2 および／または GeO_2 換算で、好ましくは50 mol%以下、特に0.8～50 mol%含有することが好ましい。

【0018】上記の各酸化物は、通常化学量論組成で存

(4)

5

在するが、これから多少偏倚していてもよい。

【0019】無機絶縁性電子注入層は、バンドギャップ5 eV以上、特に6 eV以上が好ましい。その上限としては、特に規制されるものではないが、通常、8 eV程度である。電子親和力は、2.5～3 eV程度が好ましい。

【0020】仕事関数（電子親和力）、およびバンドギャップの値は、薄膜構造と薄膜を構成する物質で決められる。仕事関数は、光電子放射を応用したX線光電子分光法（XPS）等により、バンドギャップの値は分光法等により測定することができる。

【0021】無機絶縁性電子注入層の形態としては、非晶質薄膜、またはこれらの積層薄膜である。

【0022】無機絶縁性電子注入層の厚みとしては、特に制限はないが、0.2～10 nm、特に1～10 nm程度が好ましい。

【0023】上記の無機絶縁性電子注入層の製造方法としては、スパッタ法、EB蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。

【0024】無機絶縁性電子注入層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1 Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr、Ne、Xe、Kr等が使用できる。また、必要によりN₂を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加えO₂を1～99%程度混合してもよい。ターゲットとしては上記酸化物を用い、1元または多元スパッタとすればよい。

【0025】なお、無機電子注入層を積層する際、有機層等がアッシングされ、ダメージを受ける恐れがある場合、無機電子注入層を2層に分けて積層するとよい。すなわち、最初に酸素を加えることなく薄く積層し、さらに酸素を加えて厚く積層する。この場合、酸素を加えないときの膜厚は全体の1/5～4/5程度とする。このとき、酸素を加えないで成膜した酸素欠乏層は通常の酸素含有量の60～90%程度が好ましい。また、酸素を加えて成膜した酸化層は通常の酸化物としての化学量論組成で存在するが、これから多少偏倚していてもよい。したがって、酸素欠乏層と酸化層との酸素含有量の差は、好ましくは10%以上、特に20%以上である。また、上記範囲で酸素量が連続的に変化していてもよい。

【0026】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できるが、特にRFスパッタが好ましい。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1～10 W/cm²の範囲が好ましく、成膜レートは0.5～10 nm/min、特に1～5 nm/minの範囲が好ましい。

【0027】成膜時の基板温度としては、室温（25℃）～150℃程度である。

【0028】電子注入電極材料は、低仕事関数の物質が

6

好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAg・Mg（Ag：0.1～50 at%）、Al・Li（Li：0.01～12 at%）、In・Mg（Mg：50～80 at%）、Al・Ca（Ca：0.01～20 at%）等が挙げられる。電子注入電極層にはこれらの材料からなる薄膜、それらの2種類以上の多層薄膜が用いられる。

【0029】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1 nm以上、好ましくは0.5 nm以上、特に1 nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1～500 nm程度とすればよい。電子注入電極の上には、さらに補助電極（保護電極）を設けてもよい。

【0030】補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50 nm以上、さらには100 nm以上、特に100～500 nmの範囲が好ましい。補助電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、補助電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、補助電極層が厚すぎると、補助電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ。

【0031】補助電極は、組み合わせる電子注入電極の材質により最適な材質を選択して用いればよい。例えば、電子注入効率を確保することを重視するのであればAl等の低抵抗の金属を用いればよく、封止性を重視する場合には、TiN等の金属化合物を用いてもよい。

【0032】電子注入電極と補助電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50～500 nm程度とすればよい。

【0033】ホール注入電極材料は、ホール注入層へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5～5.5 eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）、酸化インジウム（In₂O₃）、酸化スズ（SnO₂）および酸化亜鉛（ZnO）のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In₂O₃に対するSnO₂の混合比は、1～20 wt%、さらには5～12 wt%が好ましい。また、IZOでのIn₂O₃に対するZnO₂の混合比は、通常、12～32 wt%程度である。

【0034】ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン（SiO₂）を含有していてもよい。酸化シリコン（SiO₂）の含有量は、ITOに対するSiO₂のmol比で0.5～10%程度が好ましい。SiO₂を含有することにより、ITOの仕事関数が増大

7

する。

【0035】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0036】電極の厚さは、50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0037】本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1/電子注入電極2/無機絶縁性電子注入層4/発光層5/ホール注入電極3と、通常の積層構成（基板側にホール注入電極がある。）とは逆に積層された構成とするとよい。逆積層とすることにより、無機電子注入層成膜時のアッシングによる有機層へのダメージが防止できる。また、例えば図2に示すように、基板1/ホール注入電極3/発光層5/無機絶縁性電子注入層4/電子注入電極2とが順次積層された構成としてもよい。この場合、無機電子注入層は上記2層構造とすればよい。これらは、たとえば、ディスプレイの仕様や作製プロセス等により、適宜選択し使用される。図1、2において、ホール注入電極2と電子注入電極2の間には、駆動電源Eが接続されている。なお、上記発光層5は、広義の発光層を表し、ホール注入輸送層、狭義の発光層、ホール輸送層等を含む。

【0038】また、上記発明の素子は、電極層/無機物層（無機絶縁性電子注入層）および発光層/電極層/無機物層および発光層/電極層/無機物層および発光層/電極層・・・と多段に重ねてもよい。このような素子構造により、発光色の色調調整や多色化を行うことができる。

【0039】発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物薄膜の積層膜からなる。

【0040】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができる。

【0041】発光層は、必要により、狭義の発光層の他、さらにホール注入輸送層、電子輸送層等を有していても良い。

【0042】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、必要により設けられる電子輸送層は、無機電子注入層からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送す

(5)

8

る機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0043】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0044】ホール注入輸送層の厚さおよび電子輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10～10倍程度とすればよい。ホールの注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0045】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルプタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報（特願平6-110569号）に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報（特願平6-114456号）に記載のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0046】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーバントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01～10wt%、さらには0.1～5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0047】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等が開示されているものを挙げるができる。

【0048】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネ

50

(6)

9

シウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5, 7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0049】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)

(3, 4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 4, 6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)

(2, 3, 6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)

(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチ

10

ル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0050】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってもよい。

【0051】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0052】発光層は電子輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0053】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0054】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるた

(7)

11

め、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0055】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送性化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送性化合物であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0056】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0057】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送性化合物であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0058】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0059】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0060】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することでもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0061】また、ホール注入輸送性化合物は、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、

12

特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジジン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0062】必要に応じて設けられる電子輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。この有機物材料の電子輸送層は、通常、必要ではないが、素子の構成その他の条件により設けてもよい。

【0063】ホール注入輸送層、発光層および有機材料の電子輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、ホールの注入効率も著しく低下する。

【0064】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0065】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0066】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガス等が好ましい。また、こ

(8)

13

の封止ガスの水分含有量は、100 ppm 以下、より好ましくは10 ppm 以下、特に1 ppm 以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1 ppm 程度である。

【0067】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0068】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1~20 μm 、より好ましくは1~10 μm 、特に2~8 μm が好ましい。このような直径のものは、粒長100 μm 以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常直径と同程度以上である。

【0069】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2~8 μm の範囲が好ましい。

【0070】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01~30 wt%、より好ましくは0.1~5 wt% である。

【0071】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0072】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえば、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、通常光取り出し側となるため、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0073】さらに、本発明素子を、平面上に多数並べ

14

てもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレイにすることができる。

【0074】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0075】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0076】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0077】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0078】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0079】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフトロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0080】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、基板上にホール注入電極と接する状態で形成される場合、ホール注入電極（ITO、IZO）の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0081】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0082】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~30 V 程度とされる。

【0083】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例1>ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。

【0084】この基板上を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。次

(9)

15

いで、減圧を保ったまま、Alを20nmの厚さに蒸着し、続けてLi₂Oを5nmの厚さに蒸着して補助電極および電子注入電極とした。

【0085】さらに、減圧を保ったまま、スパッタ装置に移し、ターゲットに、酸化カリウム(K₂O：電子親和力2.0eV)に対して酸化シリコン(SiO₂)を5mol%混合したものを用い、無機電子注入層を1nmの膜厚に成膜した。このときの成膜条件として、基板温度25℃、スパッタガスArにO₂を1：1となるように混合し、成膜レート1nm/min、動作圧力0.5Pa、投入電力5W/cm²とした。

【0086】減圧を保ったまま、N, N, N', N'-テトラキス(m-ピフェニル)-1, 1'-ピフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)と、ルブレンとを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD：Alq₃ = 1：1(重量比)、この混合物に対してルブレンを0.5mol%ドープした。

【0087】次いで、蒸着法により、TPDを蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成し、ポリチオフェンを蒸着速度0.1nm/secで10nmの厚さに蒸着してホール注入層を形成した。

【0088】さらに、ITO酸化物ターゲットを用いDCマグネトロンスパッタリング法により、膜厚200nmのITOホール注入電極層を形成した。

【0089】最後にガラス封止して有機EL素子(逆積層)を得た。

【0090】上記において、無機ホール注入層を成膜する代わりに、蒸着法により、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)を蒸着速度0.2nm/secとして30nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした有機EL素子を作製し、比較サンプルとした。

【0091】K₂O/SiO₂混合薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、K₂Oに対するSiO₂のmol比が、4.9%であった。

【0092】得られた有機EL素子に空気中で、電界を印加したところ、ダイオード特性を示し、ITO側をプラス、AlLi側をマイナスにバイアスした場合、電流は、電圧の増加とともに増加し、封止板側から観察して通常の室内ではっきりとした発光が観察された。また、繰り返し発光動作をさせても、輝度の低下はみられなかった。

【0093】次に、加速試験として、100mA/cm²の一定電流で発光輝度、寿命特性を調べた。従来の有機材料を電子注入輸送層としたこと以外全く同様の比較サンプルに比べ、10%程度発光輝度が向上していた。また、比較サンプルは200時間で輝度が半減したのに対して本発明サンプルは、200時間で80%以上の輝度を保っていた。

16

【0094】本実施例により、優れた寿命特性が得られた理由として、電子注入層を、有機化合物に代えて、化学的安定な無機酸化物を用いたことにより、ホールをブロックし、かつ、発光層への電子の注入を効果的に、長時間にわたって安定に行われたためであると考えられる。

【0095】＜実施例2＞実施例1と同様な基板をスパッタ装置の基板ホルダーに固定し、ITO酸化物ターゲットを用いDCマグネトロンスパッタリング法により、膜厚200nmのITOホール注入電極層を形成した。

【0096】ITOが成膜された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。

【0097】次いで、蒸着法により、ポリチオフェンを蒸着速度0.1nm/secで10nmの厚さに蒸着してホール注入層を形成し、TPDを蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成した。

【0098】減圧を保ったまま、N, N, N', N'-テトラキス(m-ピフェニル)-1, 1'-ピフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)と、ルブレンとを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD：Alq₃ = 1：1(重量比)、この混合物に対してルブレンを0.5mol%ドープした。

【0099】さらに、減圧を保ったまま、スパッタ装置に移し、ターゲットに、酸化カリウム(K₂O：電子親和力2.0)に対して酸化シリコン(SiO₂)を5mol%混合したものを用い、無機絶縁性電子注入層を1nmの膜厚に成膜した。成膜条件として、基板温度25℃、成膜レート1nm/min、動作圧力0.5Pa、投入電力5W/cm²とした。このとき、初めにスパッタガスをAr：100%として100SCCM供給しながら無機絶縁性電子注入層を0.5nmの膜厚に成膜し、続けてAr/O₂：1/1として100SCCM供給しながら無機絶縁性電子注入層を0.5nmの膜厚に成膜した。

【0100】さらに、減圧を保ったまま、Li₂Oを5nmの厚さに蒸着し、続けてAlを20nmの厚さに蒸着して電子注入電極および補助電極とした。

【0101】最後にガラス封止して有機EL素子(正積層)を得た。

【0102】K₂O/SiO₂混合薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、下層(O₂なしで成膜)の酸素含有量が、通常の70%程度であった。

【0103】ホール注入電極、電子注入電極間に電圧を印加し、実施例1と同様にして駆動したところ、基板側から確認して、実施例1とほぼ同様な発光が確認できた。

(10)

17

【0104】＜実施例3＞ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。

【0105】この基板上を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。次いで、減圧を保ったまま、Alを20nmの厚さに蒸着し、続けてLi₂Oを5nmの厚さに蒸着して補助電極および電子注入電極とした。

【0106】さらに、減圧を保ったまま、スパッタ装置に移し、ターゲットに、酸化ルビジウム(Rb₂O)に対して酸化ゲルマニウム(GeO₂)を3 mol%混合したものを用い、無機電子注入層を1nmの膜厚に成膜した。このときの成膜条件として、基板温度25℃、スパッタガスArにO₂を1:1となるように混合し、成膜レート1nm/min、動作圧力0.5Pa、投入電力5W/cm²とした。

【0107】減圧を保ったまま、N, N, N', N'-テトラキス(m-ピフェニル)-1, 1'-ピフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)と、ルブレンとを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD:Alq₃=1:1(重量比)、この混合物に対してルブレンを0.5mol%ドープした。

【0108】次いで、蒸着法により、TPDを蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成し、ポリチオフェンを蒸着速度0.1nm/secで10nmの厚さに蒸着してホール注入層を形成した。

【0109】さらに、ITO酸化物ターゲットを用いDCマグネトロンスパッタリング法により、膜厚200nmのITOホール注入電極層を形成した。

【0110】最後にガラス封止して有機EL素子(逆積層)を得た。

【0111】上記において、無機ホール注入層を成膜する代わりに、蒸着法により、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)を蒸着速度0.2nm/secとして30nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした有機EL素子を作製し、比較サンプルとした。

【0112】Rb₂O/GeO₂混合薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、Rb₂Oに対するGeO₂のmol比が、2.9%であった。

【0113】得られた有機EL素子に空气中で、電界を印加したところ、ダイオード特性を示し、ITO側をプラス、AlLi側をマイナスにバイアスした場合、電流は、電圧の増加とともに増加し、封止板側から観察して通常の室内ではっきりとした発光が観察された。また、繰り返し発光動作をさせても、輝度の低下はみられなかった。

【0114】次に、加速試験として、100mA/cm²の

18

一定電流で発光輝度、寿命特性を調べた。従来の有機材料を電子注入輸送層としたこと以外全く同様の比較サンプルに比べ、10%程度発光輝度が向上していた。また、比較サンプルは200時間で輝度が半減したのに対して本発明サンプルは、200時間で80%以上の輝度を保っていた。

【0115】本実施例により、優れた寿命特性が得られた理由として、実施例1と同様に電子注入層を、有機化合物に代えて、化学的安定な無機酸化物を用いたことにより、ホールをブロックし、かつ、発光層への電子の注入を効果的に、長時間にわたって安定に行われたためであると考えられる。

【0116】＜実施例4＞実施例1において、無機電子注入層の主成分を、酸化カリウム(K₂O)に代えて、酸化リチウム(Li₂O₃)、酸化ナトリウム(Na₂O)、酸化セシウム(Cs₂O)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化バリウム(BaO)、酸化イットリウム(Y₂O₃)、酸化ハフニウム(HfO₂)、酸化テルビウム(Tb₂O₃)および酸化トリウム(ThO₂)の1種または2種以上を含有するものとした他は実施例1と同様にして有機EL素子を得たところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

【0117】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、長寿命で、効率が改善され、動作電圧が低い有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の構成例を示した概略断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の他の構成例を示した概略断面図である。

【図3】ホール輸送層を有する2層構造の有機EL素子の断面図である。

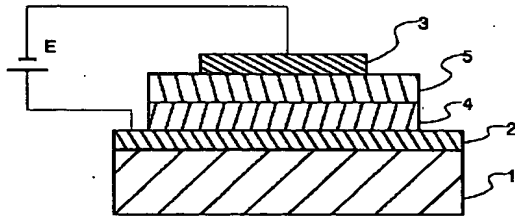
【図4】ホール輸送層と電子輸送層を有する3層構造の有機EL素子の断面図である。

【符号の説明】

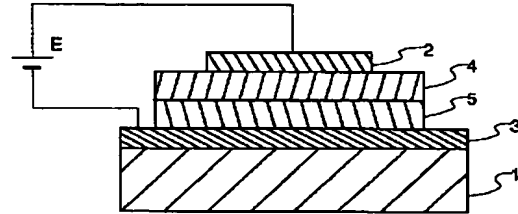
- | | |
|----|------------|
| 1 | 基板 |
| 2 | ホール注入電極 |
| 3 | 電子注入電極 |
| 4 | 無機絶縁性電子注入層 |
| 5 | 発光層(有機層) |
| 11 | 基板 |
| 12 | ホール注入電極 |
| 13 | 電子注入電極 |
| 14 | ホール輸送層 |
| 15 | 発光層 |
| 16 | 電子輸送層 |

(11)

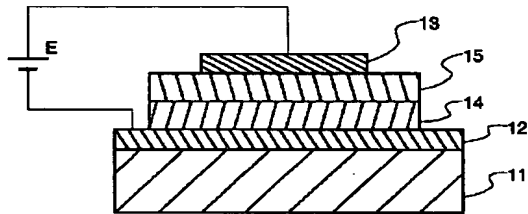
【図1】



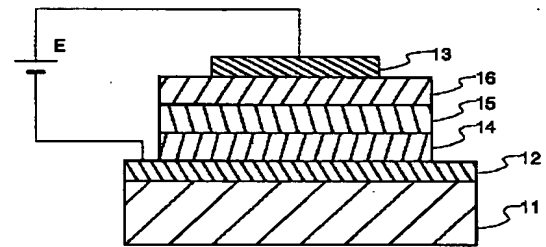
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 三橋 悦央
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB03 AB06 AB17 AB18
BB00 BB01 BB06 CA00 CA01
CA02 CA04 CB01 DA00 DB03
EB00 FA01
5C094 AA10 AA24 AA37 BA27 BA29
DA13 FB01 FB02 FB15 JA01
JA08 JA20